

B204

炭化物の表面・細孔特性が水蒸気吸着に及ぼす影響

(徳島大院工)○(学)関田 知喜・(正)堀河 俊英*・(正)加藤 雅裕・(関西大環境都市工)(正)林 順一

1. 緒言

シリカゲル、ゼオライト、活性炭などの多孔質材料は水蒸気吸着材としてよく利用され、表面特性の違いからそれらの吸着挙動が大きく異なるためその用途も異なる。活性炭などの多孔質炭化物へ水蒸気を吸着させたとき、シリカゲルやゼオライトに比べ細孔表面が疎水性であるため低相対圧部での吸着量は乏しい。しかし、相対圧0.5付近で急激な水蒸気吸着が見られ全吸着容積も大きいことが知られている。多孔質炭化物への水蒸気吸着挙動に関する研究は数多く報告されているが、細孔特性と水蒸気吸着挙動の相関関係は明確ではない。

本研究において、レゾルシノーラーホルムアルデヒド(RF)樹脂を原料として異なる細孔特性を有する炭化物を調製し、表面・細孔特性が水蒸気吸着に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

レゾルシノーラー(R), ホルムアルデヒド(F)、希釈剤として水(W)を加え 10 分間混合攪拌した。そこへ、塩基性触媒 (C)を加えて攪拌し、25℃恒温槽内にゲル化するまで静置した。合成条件は、R/F = 0.5, R/W = 0.02 - 0.08, R/C = 50 - 200(すべてモル比)とした。塩基性触媒として K_2CO_3 を用いた。RF湿潤ゲルは *t*-BuOH に 2 週間浸漬し、ゲル中に含まれる水分を *t*-BuOH に置換した。*t*-BuOH に置換したRF湿潤ゲルを液体窒素により予備凍結し、3 日間凍結乾燥してRFクライオゲルを得た。RFクライオゲルを電気炉内で窒素雰囲気下において 1173Kで1時間炭化してRFカーボンプライオゲルを得た。得られたRFカーボンプライオゲルは 35 %塩酸水溶液で脱灰処理を施した。得られた試料は 77Kにおける窒素吸脱着測定を行い、比表面積、細孔容積を算出した。また 298Kにおける二酸化炭素吸着測定を行い、Medek法を適用して比表面積、Dubinin-Astakhov式を適用してミクロ孔容積を算出した。そして水蒸気吸脱着測定をおこなった。表面官能基量は Boehm滴定法を用いて評価した。

3. 結果と考察

R/C = 50 - 200, R/W = 0.04 で調製したRFカーボンプライオゲルの窒素吸脱着等温線、細孔特性をFig. 1, Table 1 に示す。ゲル合成に添加した触媒量が最も多いR/C = 50 のサンプルはほとんど窒素を吸着しなかった。R/C = 100, 200 のサンプルの吸脱着等温線はIUPACのIV型を示した。触媒添加量が減少するにしたがいメソ孔容積が増加した。R/C = 50 のサンプルがほとんど窒素吸着しなかったことから、すべてのサンプルについて二酸化炭素吸着測定を行い比表面積、ミクロ孔容積を算出した。比表面積は 643 m^2/g 、ミクロ孔容積は 0.232 ml/g を有していた。このことから、R/C = 50 のサンプルは、窒素は吸着しないが二酸化炭素を吸着するサイズの細孔を有することが確認できた。二酸化炭素から得られた比表面積、ミクロ孔容積はいずれのサンプルにおいて窒素吸脱着測定から得られた値ほどの大きな差は見られなかったが、R/C

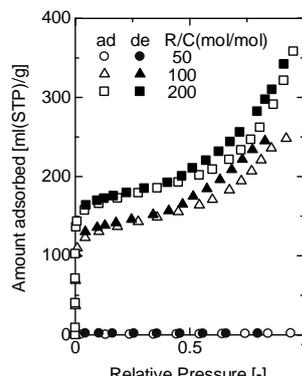


Fig. 1 窒素吸脱着等温線

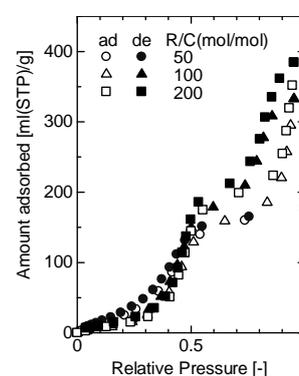


Fig. 2 水蒸気吸脱着等温線

Table 1 調製した RF カーボンプライオゲルの細孔特性

R/C	N ₂ adsorption			CO ₂ adsorption	
	S_{BET} [m^2/g]	V_{micro} [ml/g]	V_{meso} [ml/g]	S_{BET} [m^2/g]	V_{micro} [ml/g]
50	2.2	0.001	0.004	643	0.232
100	525	0.201	0.187	700	0.250
200	654	0.256	0.295	733	0.261

Table 2 調製した RF カーボンプライオゲルの表面官能基量

R/C	Carboxylic [$mmol/g$]	Lactonic [$mmol/g$]	Phenolic [$mmol/g$]	Total acidic [$mmol/g$]
50	0.016	0.083	0.187	0.286
100	0.027	0.068	0.198	0.293
200	0.012	0.100	0.176	0.288

値が増加するに従いそれぞれ増加した。これらサンプルの水蒸気吸脱着等温線をFig. 2 に示す。得られたすべての吸着等温線は相対圧 0.5 付近で急激な水蒸気吸着が見られた。相対圧 0 - 0.35 の範囲における水蒸気吸着量は R/C = 50 のサンプルが最も多く、R/C = 100, 200 のサンプルは R/C = 50 に比べ水蒸気吸着量が少なかった。低圧部での水蒸気吸着は表面官能基量に依存することが一般的に知られているが、いずれの触媒添加量で調製したサンプルが有する表面官能基量 (Table 2) はほぼ等しかった。R/C 値が増加するに従って比表面積、ミクロ孔容積が増加したが低相対圧部における水蒸気吸着は逆に減少した。相対圧 0.35 - 0.65 の範囲において、すべてのサンプルで水蒸気吸着の急激な立ち上がりが見られた。相対圧 0.65 - 1.0 の範囲において、R/C = 50 で調製したサンプルは吸着量はほとんど増加せず、R/C = 100, 200 で調製したサンプルの水蒸気吸着量はさらに大きく増加した。低相対圧部においてミクロ孔径分布、中相対圧部において比表面積・ミクロ孔容積、高相対圧部においてサブメソ孔が水蒸気吸着挙動に大きく関与していることが示唆された。

4. 謝辞

本研究は文部科学省科研費若手(B)(21760611)の補助により実施された。

*Tel: 088-656-7426 / Fax: 088-655-7025

E-mail: horikawa@chem.tokushima-u.ac.jp